

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-177714

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

---

(51)Int.Cl. G11B 5/704  
C01G 23/00  
C01G 23/04

---

(21)Application number : 08-353513

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 16.12.1996

(72)Inventor : MORII HIROKO  
IWASAKI KEISUKE  
HAYASHI KAZUYUKI

---

(54) TITANIUM OXIDE PARTICLE POWDER FOR NONMAGNETIC BASE LAYER OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM WHICH USES METAL MAGNETIC PARTICLE POWDER ESSENTIALLY COMPRISING IRON, SUBSTRATE OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM HAVING NONMAGNETIC BASE LAYER USING THAT TITANIUM OXIDE POWDER, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THAT SUBSTRATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a smooth surface of a nonmagnetic base layer and to suppress corrosion of an acicular metal magnetic powder essentially comprising iron in a magnetic recording layer by using a titanium oxide powder having specified physical properties without containing a soluble sodium salt or soluble sulfate.

SOLUTION: This titanium oxide powder has  $\leq 0.3\mu\text{m}$  average particle size,  $\geq 15\text{m}^2/\text{g}$  BET specific surface area,  $\leq 230\text{ppm}$  soluble sodium salt calculated as Na,  $\leq 150\text{ppm}$  soluble sulfate calculated as  $\text{SO}_4$ , and  $\text{pH} \geq 8$  of the powder. To remove the sodium salt and the like, the source material of the titanium oxide powder is coarsely pulverized in a dry state, prepared into a slurry and pulverized in a wet state. Then an alkali soln. is added to control the pH to  $\geq 13$  at room temp. and the slurry is heat treated at  $\geq 80^\circ\text{C}$  for 30 to  $\geq 120\text{min}$ . After the treatment, the slurry is filtered, washed with water and dried by a normal method to obtain a titanium oxide powder which satisfies the specifications.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3509838

[Date of registration] 09.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-A-10-177714

published on June 30, 1998

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-177714

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 1 1 B 5/704		G 1 1 B 5/704
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00
23/04		23/04
		C
		B

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平8-353513	(71) 出願人	000166443 戸田工業株式会社 広島県広島市西区横川新町7番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月16日	(72) 発明者	森井 弘子 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内
		(72) 発明者	岩崎 敬介 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内
		(72) 発明者	林 一之 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内

(54) 【発明の名称】 鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用酸化チタン粒子粉末、該酸化チタン粒子粉末を用いた非磁性下地層を有する磁気記録媒体の基体並びに該基体

(57) 【要約】

【課題】 鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末として好適な酸化チタン粒子粉末を工業的に得る。

【解決手段】 結合剤樹脂中における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が少なく、且つ、pH値が8以上である酸化チタン粒子粉末、必要により、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で被覆されている酸化チタン粒子粉末を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積値が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上であって、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で $230\text{ppm}$ 以下、可溶性硫酸塩の含有量がSO<sub>4</sub>換算で $150\text{ppm}$ 以下であって、且つ、粉体pH値が8以上である酸化チタン粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用酸化チタン粒子粉末。

【請求項2】 粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で被覆されている請求項1記載の酸化チタン粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用酸化チタン粒子粉末。

【請求項3】 非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む非磁性下地層とからなる磁気記録媒体の基体において、前記非磁性粒子粉末が請求項1又は請求項2のいずれかに記載の酸化チタン粒子粉末であることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の基体。

【請求項4】 非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む非磁性下地層と該非磁性下地層の上に形成される鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、前記非磁性粒子粉末が請求項1又は請求項2のいずれかに記載の酸化チタン粒子粉末であることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層に用いる非磁性粒子粉末として好適な酸化チタン粒子粉末に関するものであり、詳しくは、結合剤樹脂中における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウム塩及び可溶性硫酸塩の含有量が少なく、且つ、粉体pH値が8以上である酸化チタン粒子粉末を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ビデオ用、オーディオ用磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、高出力特性、殊に周波数特性の向上、低ノイズ化の要求が益々強まっている。

【0003】磁気記録媒体のこれら諸特性を向上させるために、磁性粒子粉末の高性能化及び磁気記録層の薄層化の両面から、種々の試みがなされている。

【0004】まず、磁性粒子粉末の高性能化について述べる。

【0005】磁気記録媒体に対する上記のような要求を満足させる為に適した磁性粒子粉末の特性は、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有することである。

【0006】近年、高出力並びに高密度記録に適する磁性粒子粉末として針状ゲータイト粒子又は針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元することにより得られる鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末が広く知られている。

【0007】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末は、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有するものであるが、磁気記録媒体用に使用される鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末は、 $0.3\mu\text{m}$ 以下、殊に、 $0.01\sim0.2\mu\text{m}$ 程度の非常に微細な粒子である為、腐蝕しやすく、その結果、磁気特性が劣化し、殊に、飽和磁化及び保磁力の減少をきたすという欠点がある。

【0008】従って、磁性粒子粉末として鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の特性を長期に亘って維持するためには、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子の腐蝕を極力抑制することが強く要求される。

【0009】次に、磁気記録層の薄層化について述べる。

【0010】近年、ビデオテープの高画像高画質化に対する要求は益々強まっており、従来のビデオテープに比べ、記録されるキャリアー信号の周波数が益々高くなっている。即ち、短波長領域に移行しており、その結果、磁気テープの表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。

【0011】そこで、高密度記録のためには、短波長信号に対しても出力特性を保持できるとともに低ノイズ化、殊に、S/N比を向上させることが必要であり、そのために、基体と該基体表面に形成された磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、該磁気記録層を薄層化することが行われている。この事実は、例えば、株式会社総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」（1982年）第312頁の「……塗布型テープにおける高密度記録のための条件は、短波長信号に対して、低ノイズで高出力特性を保持できることであるが、その為には保磁力H<sub>c</sub>と残留磁化B<sub>r</sub>が……共に大きいことと塗布膜の厚みがより薄いことが必要である。……」なる記載の通りである。

【0012】磁気記録層の薄層化が進む中で、いくつかの問題が生じている。第一に、磁気記録層の平滑化と厚みむらの問題である。周知の通り、磁気記録層を平滑で厚みむらがないものとするためには、磁気記録層を形成するための基体の表面ができるだけ平滑でなければならない。この事実は、例えば、工学情報センター出版部発行「磁気テープーヘッド走行系の摩擦摩耗発生要因と

ラブル対策—総合技術資料集（—以下、総合技術資料集という—）（昭和62年）第180及び181頁の「…硬化後の磁性層表面粗さは、ベースの表面粗さ（バック面粗さ）に強く依存し両者はほぼ比例関係にあり、…磁性層はベースの上に塗布されているからベースの表面を平滑にすればするほど均一で大きなヘッド出力が得られS/Nが向上する。…」なる記載の通りである。

【0013】第二に、磁気記録層を形成するための基体として従来から使用されているベースフィルム等の非磁性支持体もまた磁性層の薄層化と同様に薄層化が進んでおり、その結果、ベースフィルム等の非磁性支持体の強度が問題となってきている。この事実は、例えば、前出「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」第77頁の「…高密度記録化が今の磁気テープに課せられた大きなテーマであるが、このことは、テープの長さを短くしてカセットを小型化していく上でも、また長時間記録に対しても重要となってくる。このためにはフィルムベースの厚さを減らすことが必要な訳である。…このように薄くなるにつれてテープのスティフネスが急激に減少してしまうためレコーダーでのスムーズな走行がむずかしくなる。ビデオテープの薄型化にともない長手方向、幅方向両方向に渡ってこのスティフネスの向上が大いに望まれている。…」なる記載の通りである。

【0014】ところで、現在、特にビデオテープ等の磁気記録媒体の磁気テープ終端の判定は、磁気記録媒体の光透過率の大きい部分をビデオデッキによって検知することにより行われているが、高密度記録に用いられる鉄を主成分とする針状金属磁性粒子としては、上述した通り、非常に微細な粒子が用いられており、このような磁性粒子の微粒子化や磁気記録層や基体の薄層化に伴って、磁気記録媒体全体の光透過率は大きくなる傾向にあり、その結果、ビデオデッキによる磁気テープ終端の検知が困難となる。そのため、磁気記録層にカーボンブラック等を添加して光透過率を小さくすることが行われており、現行のビデオテープにおいては磁気記録層へのカーボンブラック等の添加は必須となっている。

【0015】しかしながら、非磁性のカーボンブラック等の添加は、高密度記録化を阻害するばかりでなく、磁気記録層の薄層化をも阻害することになるので、磁気記録層に添加するカーボンブラック等の量をできるだけ少なくするか、又は、全くなくした場合でも、磁気記録媒体の光透過率が小さいことが強く要求されている。この点からも基体の改良が強く要求されている。

【0016】磁気記録層を形成するための基体を改良する試みは種々おこなわれており、ベースフィルム等の非磁性支持体上に酸化チタン等の非磁性粉末を結合剤樹脂中に分散させてなる下地層（以下、非磁性下地層という。）を少なくとも1層設けることが行われており、既に実用化されている。（特公平6-93297号公報、

特開昭62-159338号公報、特開平4-167225号公報、特開平4-325915号公報、特開平5-73882号公報、特開平5-182177号公報、特開平5-347017号公報、特開平6-60362号公報、特開平8-45062号公報等）

【0017】

【発明が解決しようとする課題】磁気記録層の薄層化はもちろん、非磁性支持体の薄層化に伴って、できるだけ表面が平滑で、且つ、大きな強度を有する基体を提供することができるとともに、当該基体の上に磁気記録層を設けた場合に、光透過率が小さく、表面が平滑で厚みむらのない薄い層の磁気記録層を得ることができ、しかも、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕を抑制することができる非磁性下地層用非磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、このような非磁性粒子粉末は未だ得られていない。

【0018】即ち、前出特開平5-182177号公報の「…本発明に使用できる無機質粉末は、例えば、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等が挙げられる。具体的にはTiO<sub>2</sub>（ルチル、アナターゼ）、TiO<sub>x</sub>、酸化セリウム、酸化スズ、酸化タングステン、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α化率90%以上のαアルミナ、βアルミナ、γアルミナ、α酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化マグネシウム、窒化硼素、2硫化モリブデン、酸化銅、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、炭化珪素、炭化チタンなどが単独または組み合わせて使用される。…」なる記載の通り、非磁性下地層用非磁性粒子粉末としては、各種無機質粉末が知られており、殊に、酸化チタン粒子粉末は、微粒子であるとともに、耐薬品性が優れているため、広く使用されている。

【0019】しかしながら、市販の酸化チタン粒子粉末を非磁性下地層用非磁性粒子粉末としてそのまま用いるか、又は、市販の酸化チタン粒子粉末の粒子表面をアルミニウム化合物等で被覆した粒子のいずれの粒子を用いた場合にも、後出比較例に示す通り、非磁性支持体上に形成された非磁性下地層の表面平滑性を向上させることが十分ではなく、その結果、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合、表面が平滑で厚みむらのない薄い層にすることが困難であるとともに、その製法に由来して必然的に酸化チタン粒子中に含有される可溶性ナトリウム塩及び可溶性硫酸塩等起因して、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕が生じ、磁気特性が大幅に減少することとなる。

【0020】酸化チタン粒子中に可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩等が含有されるという事実は、技報堂出版

発行の「酸化チタン—物性と応用技術」(1991年)第77頁の「…酸化チタンでは、製造工程で使われた条件剤・凝集剤のK, Na, Li, Mg, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Clなどが水溶分として残る。また、表面処理した酸化チタンでは表面処理水和物生成の際に副生したNa, SO<sub>4</sub>, Clが水和物に吸着残存する。特にアルミナ水和物処理を施すとアルミナの塩基性によりSO<sub>4</sub>などの酸根の除去が困難になり易く、シリカ水和物処理を施すとシリカがアルカリ金属イオンNaと強固に結合し、これの完全除去はきわめて困難である。…」なる記載の通りである。

【0021】そこで、本発明は、表面平滑性が優れており、且つ、大きな強度を有する基体を得るとともに、当該基体の上に磁気記録層を設けた場合、光透過率が小さく、表面が平滑で厚みむらのない薄層にすることができ、しかも、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕を抑制することができる非磁性下地層用非磁性粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0022】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0023】即ち、本発明は、平均粒子径が0.3μm以下、BET比表面積値が15m<sup>2</sup>/g以上であって、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で230ppm以下、可溶性硫酸塩の含有量がSO<sub>4</sub>換算で150ppm以下であって、且つ、粉体pH値が8以上である酸化チタン粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用酸化チタン粒子粉末、必要により、粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で被覆されている前記酸化チタン粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用酸化チタン粒子粉末である。

【0024】また、本発明は、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む非磁性下地層とからなる磁気記録媒体の基体において、前記非磁性粒子粉末が前記いずれかの酸化チタン粒子粉末であることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の基体である。

【0025】また、本発明は、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む非磁性下地層と該非磁性下地層の上に形成される鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、前記非磁性粒子粉末が前記いずれかの酸化チタン粒子粉末であることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体である。

【0026】本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0027】本発明に係る酸化チタン粒子粉末について述べる。

【0028】本発明に係る酸化チタンの粒子の形状は、粒状、米粒状、針状等いずれであってもよい。

【0029】酸化チタン粒子の粒子サイズは、平均粒子径が0.3μm以下である。粒子形状が、殊に、粒状の場合、平均粒子径は0.005~0.3μm程度である。平均粒子径が0.005μm未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により結合剤樹脂中における分散が困難となり、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層の表面は、十分な平滑性を有しているとは言い難い。平均粒子径が0.3μmを超える場合には、結合剤樹脂への分散性はよいが粒子が粗大となり、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層は、表面の平滑性が十分ではない。結合剤樹脂への分散性及び非磁性下地層の表面平滑性を考慮すれば0.02~0.2μmが好ましく、より好ましくは0.03~0.18μmである。

【0030】酸化チタン粒子の粒子形状が米粒状または針状の場合、粒子サイズは、平均長軸径が0.005~0.3μm程度、平均短軸径が0.0025~0.15μm程度である。

【0031】平均長軸径が0.005μm未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により結合剤樹脂中における分散が困難となり、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層の表面は、十分な平滑性を有しているとは言い難い。平均長軸径が0.3μmを超える場合には、結合剤樹脂への分散性はよいが粒子が粗大となり、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層は、表面の平滑性が十分ではない。

【0032】平均短軸径が0.0025μm未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により結合剤樹脂中における分散が困難となり、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層の表面は、十分な平滑性を有しているとは言い難い。平均短軸径が0.15μmを超える場合には、結合剤樹脂への分散性はよいが粒子が粗大となり、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層の表面は、十分な平滑性を有しているとは言い難い。

【0033】結合剤樹脂への分散性及び非磁性下地層の表面平滑性を考慮すれば平均長軸径は0.02~0.3μmが好ましく、より好ましくは0.05~0.3μmであり、平均短軸径は0.005~0.1μmが好ましく、より好ましくは0.01~0.08μmである。

【0034】軸比(平均長軸径:平均短軸径)(以下、「軸比」という。)は2:1以上、好ましくは3:1以上の粒子が好ましく、結合剤樹脂中への分散性を考慮すれば、その上限値は、20:1以下、好ましくは10:

1以下である。

【0035】本発明に係る酸化チタン粒子粉末のBET比表面積値は15~200m<sup>2</sup>/g程度である。BET比表面積値が15m<sup>2</sup>/g未満の場合には、結合剤樹脂への分散性はよいが粒子が粗大となり、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層は、表面の平滑性が十分ではない。BET比表面積値が200m<sup>2</sup>/gを超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により結合剤樹脂中における分散が困難となり、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層の表面は、十分な平滑性を有しているとは言い難い。結合剤樹脂への分散性及び非磁性下地層の表面平滑性を考慮すれば、好ましくは20~100m<sup>2</sup>/g、より好ましくは35~80m<sup>2</sup>/gである。

【0036】酸化チタン粒子の可溶性ナトリウム塩の含有量はNa換算で230ppm以下である。230ppmを超える場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。また、結合剤樹脂中における酸化チタン粒子の分散特性が害されやすくなったり、磁気記録媒体の保存状態、特に湿度の高い環境下においては白華現象を生じる場合がある。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、好ましくは200ppm以下、より好ましくは160ppm以下、更に好ましくは150ppm以下である。生産性等の工業性を考慮すれば、その下限値は0.01ppm程度である。

【0037】酸化チタン粒子の可溶性硫酸塩の含有量はSO<sub>4</sub>換算で150ppm以下である。150ppmを超える場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。また、結合剤樹脂中における酸化チタン粒子の分散特性が害されやすくなったり、磁気記録媒体の保存状態、特に湿度の高い環境下においては白華現象を生じる場合がある。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、好ましくは100ppm以下、より好ましくは70ppm以下である。生産性等の工業性を考慮すれば、その下限値は0.01ppm程度である。

【0038】酸化チタン粒子粉末の粉体pH値は8~12である。粉体pH値が8未満の場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層中に含まれる鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すれば、粉体pH値は8.3~11が好ましく、より好ましくは8.5~10.5、更に好ましくは8.8~10.5である。

【0039】本発明に係る酸化チタン粒子は、粒子径(粒子形状が米粒状または針状の場合は、長軸径とする。)の粒度分布が幾何標準偏差値で1.5以下を有し

ている。幾何標準偏差値は、粒子の粒度分布の程度を表す指標となるものであり、値が小さくなるほど粒子の粒度分布が良いことを意味する。1.5を超える場合には、存在する粗大粒子により結合剤樹脂中における均一な分散が困難となりやすく、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層の表面を平滑性にするのが困難となる。結合剤樹脂への分散性及び非磁性下地層の表面平滑性を考慮すれば、好ましくは1.48以下、より好ましくは1.43以下である。工業的な生産性を考慮すれば、得られる酸化チタン粒子は、粒子径の粒度分布の下限値が幾何標準偏差値で1.05程度、より好ましくは1.01程度である。

【0040】本発明に係る酸化チタン粒子は、密度化の程度が高い粒子であり、非磁性下地層中に充填しやすいものである。即ち、粒子の密度化の程度を、BET法により測定した比表面積S<sub>BET</sub>値と電子顕微鏡写真に示されている粒子から計測された平均粒子径から算出した表面積S<sub>TEM</sub>値との比(S<sub>BET</sub>/S<sub>TEM</sub>)で示した場合、本発明に係る酸化チタン粒子粉末は、S<sub>BET</sub>/S<sub>TEM</sub>の値で0.5~3.0を有する。S<sub>BET</sub>/S<sub>TEM</sub>の値が0.5未満の場合には、密度化の程度が高い粒子ではあるが、粒子及び粒子相互間の焼結により粒子径が増大しており、該酸化チタン粒子を用いて得られた非磁性下地層の表面は、十分な平滑性を有しているとは言い難い。S<sub>BET</sub>/S<sub>TEM</sub>の値が3.0を超える場合には、密度化の程度が高いとは言い難く、粒子表面に多数のポアが存在し、結合剤樹脂中に分散させた場合、十分な分散性が得られない。結合剤樹脂への分散性及び非磁性下地層の表面平滑性を考慮すれば、S<sub>BET</sub>/S<sub>TEM</sub>の値は0.7~2.5が好ましく、より好ましくは0.8~2.3である。

【0041】本発明に係る酸化チタンは、可溶性塩化物の含有量がCl換算で100ppm以下、好ましくは80ppm以下、より好ましくは50ppm以下、更に好ましくは30ppm以下である。

【0042】本発明に係る酸化チタン粒子は、結合剤樹脂中に分散させるにあたって、結合剤樹脂とのなじみを良くして、より分散性を向上させるために、必要により、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で粒子表面が被覆されていてもよい。

【0043】上記被覆物の量は、酸化チタン粒子粉末に対しAl換算で0.01~50重量%、SiO<sub>2</sub>換算で0.01~50重量%、Al換算量及びSiO<sub>2</sub>換算量の総和で0.01~50重量%が好ましい。0.01重量%未満である場合には、粒子の被覆による分散性向上効果が殆どなく、50.00重量%を超える場合には、分散性向上効果が飽和するため必要以上に処理する意味がない。結合剤樹脂中への分散性を考慮すれば、より好ましくは0.05~20重量%、更に好ましくは0.0

5～13重量%である。

【0044】粒子表面が前記被覆物で被覆されている酸化チタン粒子粉末は、粒子表面被覆前の酸化チタン粒子粉末の平均粒子径、BET比表面積値、可溶性ナトリウム塩の含有量、可溶性硫酸塩の含有量及び粉体pH値とほぼ同じである。これは、粒子表面被覆前の本発明に係る酸化チタン粒子粉末は、凝集体が十分解きほぐされて粒子が1個1個バラバラになっているため、被覆処理の際に副生するNa、SO<sub>4</sub>等の吸着化合物をその後の水洗により容易に除去できることによる。同様の理由により、粒子表面が前記被覆物で被覆されている酸化チタン粒子粉末の粒度分布、密度化の程度及び可溶性塩化物の含有量は、粒子表面被覆前の酸化チタン粒子粉末とほぼ同じである。

【0045】次に、本発明に係る基体について述べる。

【0046】本発明に係る基体は、非磁性支持体と該非磁性支持体の上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む非磁性下地層とからなり、その厚みは好ましくは2.2～310μm、より好ましくは2.5～60μmであり、さらに好ましくは3.0～25μmである。

【0047】ベースフィルム等の非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂フィルム、アルミニウム、ステンレス等金属の箔や板および各種の紙を使用することができ、その厚みは、その材質により種々異なるが、通常、好ましくは1.0～300μm、より好ましくは2.0～200μmである。磁気ディスクの場合、非磁性支持体としてはポリエチレンテレフタレートが通常用いられ、その厚みは、通常50～300μm、好ましくは60～200μmである。磁気テープの場合は、ポリエチレンテレフタレートの場合、その厚みは、通常3～100μm、好ましくは4～20μm、ポリエチレンナフタレートの場合、その厚みは、通常3～50μm、好ましくは4～20μm、ポリアミドの場合、その厚みは、通常1～10μm、好ましくは3～7μmである。

【0048】非磁性下地層は、非磁性粒子粉末としての酸化チタン粒子粉末と結合剤樹脂とを含んでおり、その塗膜厚さは、好ましくは0.2～10.0μm、より好ましくは0.5～5.0μmである。塗膜厚さが0.2μm未満の場合には、非磁性支持体の表面粗さを十分に改善することができないばかりか、強度も不十分であり、光透過率を小さくすることが困難となる。10.0μmを超えてもよいが、磁気記録媒体の薄層化のためには10.0μm以下とすることが好ましい。

【0049】非磁性下地層における結合剤樹脂としては、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている各種

結合剤樹脂が同様に使用でき、具体的には、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、ウレタンエラストマー、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネートポリマー、電子線硬化型アクリルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。また、各結合剤樹脂には-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>M、-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>等の極性基（但し、MはH、Na、Kである。）が含まれていてもよい。

【0050】酸化チタン粒子粉末と上記結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対し、酸化チタン粒子粉末が5～2000重量部、好ましくは100～1500重量部、より好ましくは350～1000重量部である。酸化チタン粒子粉末が5重量部未満の場合には、塗料中の酸化チタン粒子が少なすぎるため、塗布膜にした時に、酸化チタン粒子が連続分散した層が得られず、目的とする塗膜表面の平滑性が得られ難く、基体の強度も十分とはいえない。2000重量部を超える場合には、結合剤樹脂の量に対して酸化チタン粒子が多過ぎるため、非磁性塗料中での酸化チタンの十分な分散性が得られず、その結果、塗布膜にした時に、表面が十分平滑な塗膜が得られ難い。また、酸化チタン粒子が結合剤樹脂によって十分にバインドされないために、得られた塗膜はもろいものとなりやすい。

【0051】尚、非磁性下地層中には、必要により、通常の磁気記録媒体の製造にあたって用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を含んでいてもよい。

【0052】本発明の非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成された酸化チタン粒子粉末と結合剤樹脂を含む非磁性下地層とからなる基体は、光沢が140～280%、好ましくは145～280%、表面粗度Raが1.0～15.0nm、好ましくは1.0～14.0nm、より好ましくは1.0～13.0nm、塗膜のヤング率（相対値）が105～150、好ましくは110～150である。

【0053】次に、本発明に係る磁気記録媒体について述べる。

【0054】本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体と該非磁性支持体の上に形成される非磁性下地層と該非磁性下地層の上に形成される磁気記録層とからなる。

【0055】本発明に係る磁気記録媒体における磁気記録層は、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含んでおり、その塗膜厚さは、好ましくは0.01～3.0μm、より好ましくは0.05～2.0μmである。磁気記録層の塗膜厚さが0.01μm未満の場合には、均一な塗布が困難で塗りむら等の現象が出やすくなるため好ましくない。3.0μmを超える場合に

は、反磁界の影響ため、所望の電磁変換特性が得られにくくなる。

【0056】磁気記録層における鉄を主成分とする針状金属磁性粒子は、平均長軸径が $0.01 \sim 0.30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.20 \mu\text{m}$ であって、軸比が3:1以上、好ましくは5:1以上の粒子である。結合剤樹脂中での分散性を考慮すれば、その上限値は、15:1以下、好ましくは10:1以下の粒子であり、粒子の形状は、針状はもちろん、紡錘状、米粒状等であってもよい。

【0057】その組成は、鉄を50~99重量%、好ましくは60~95重量%含有している粒子であり、必要により、鉄以外のCo、Al、Ni、P、Si、B、Nd、La、Y等を含有していてもよい。

【0058】その磁気特性は、高密度記録化等の特性を考慮すれば、保磁力 $H_c$ は $1200 \sim 3200 \text{ Oe}$ が好ましく、より好ましくは $1500 \sim 3000 \text{ Oe}$ であり、飽和磁化 $\sigma_s$ は $100 \sim 170 \text{ emu/g}$ が好ましく、より好ましくは $130 \sim 150 \text{ emu/g}$ である。

【0059】磁気記録層における結合剤樹脂には、前記非磁性下地層を形成するのに用いた前記結合剤樹脂を同様に使用することができる。

【0060】磁気記録層における鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対し、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末が200~2000重量部、好ましくは300~1500重量部、より好ましくは350~1000重量部である。鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末が200重量部未満の場合には、磁性層中における鉄を主成分とする金属磁性粒子の含有量が少なすぎるため、高密度記録に必要な残留磁束密度が得られ難くなる。2000重量部を越える場合には、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末に対して結合剤樹脂が少なすぎるため、十分な分散性が得られ難く、その結果、磁気記録層の表面平滑性が十分ではないばかりか、粒子がバインドされないため、ひどくもろい塗膜になりやすい。

【0061】磁気記録層中には、必要により、通常用いられている潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を含んでいてもよい。

【0062】本発明に係る磁気記録媒体は、保磁力が900~3500Oe、好ましくは1000~3500Oe、より好ましくは1500~3500Oe、角形比（残留磁束密度 $B_r$ /飽和磁束密度 $B_m$ ）が0.85~0.95、好ましくは0.86~0.95である。塗膜の光沢度が180~300%、好ましくは190~300%、塗膜表面粗度 $R_a$ が15.0nm以下、好ましくは2.0~12.0nm、より好ましくは3.0~10.0nm、線吸収係数が $1.15 \sim 2.00 \mu\text{m}^{-1}$ 、好ましくは $1.20 \sim 2.00 \mu\text{m}^{-1}$ 、塗膜のヤング率（相対値）が110~150、好ましくは115~15

0、保磁力の変化率(%)で示す腐蝕性が10.0%以下、好ましくは9.5%以下、より好ましくは9.0%以下、 $B_m$ の変化率(%)で示す腐蝕性が10.0%以下、好ましくは9.5%以下である。

【0063】次に、本発明に係る酸化チタン粒子粉末の製造法について述べる。

【0064】本発明に係る酸化チタン粒子粉末を得るための出発原料としては、市販の酸化チタン粒子粉末を使用すればよく、硫酸法や塩素法のいずれの方法により得られた酸化チタン粒子粉末をも使用することができる。

【0065】即ち、硫酸法は、イルメナイト鉱石を濃硫酸と反応させて得られたTiとFeの硫酸塩から硫酸鉄を晶出・分離して除き、残った硫酸チタニル溶液を濾過・精製した後、加水分解を行うことにより、含水酸化チタンの沈澱物を得、次いで、該含水酸化チタンを濾過・洗浄した後、粒径調節剤、ルチル転移促進剤または抑制剤、結晶安定化剤、焼結防止剤等を添加・混合し、700~1100℃で焼成することにより粗酸化チタン粒子粉末を得、次いで、該粗酸化チタン粒子を水洗により精製して、酸化チタン粒子粉末を得る。

【0066】塩素法は、天然ルチル鉱またはイルメナイト鉱石を処理した合成ルチル鉱を、還元状態下、高温で塩素ガスと反応させて得られたTi、Fe等の塩化物ガスを冷却することにより、固体化した塩化鉄と液体化した四塩化チタンを得、次いで、塩化鉄を分離した後の液体化した四塩化チタンを精留により精製した後、結晶安定化剤を混合し、約1000℃に予熱するとともに、同温度に予熱した酸素を酸化炉内に噴出し、酸化反応を行うことにより粗酸化チタン粒子粉末を得、次いで、該粗酸化チタン粒子を水洗により精製して酸化チタン粒子粉末を得る。

【0067】硫酸法により得られる粗酸化チタン粒子粉末は、通常、平均粒子径は、 $0.04 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度、BET比表面積値が $7 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であって、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で約500~3000ppm程度、可溶性硫酸塩の含有量がSO<sub>4</sub>換算で1000~2000ppm程度であって、粉体pH値が3~6程度である。そして、粒子径の分布は幾何標準偏差値で1.51以上である。

【0068】塩素法により得られる粗酸化チタン粒子粉末は、通常、平均粒子径は、 $0.04 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度、BET比表面積値が $7 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であって、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で約500~3000ppm程度、可溶性硫酸塩の含有量がSO<sub>4</sub>換算で500~1000ppm程度、可溶性塩化物がCl換算で100~1000ppm程度であって、粉体pH値が3~6程度である。そして、粒子径の分布は幾何標準偏差値で1.51以上である。

【0069】そして、硫酸法や塩素法により得られた粗酸化チタン粒子粉末を水洗し、精製して得られた酸化チ



タン粒子粉末の平均粒子径は、0.04~0.3  $\mu\text{m}$ 程度、BET比表面積値が7~230  $\text{m}^2/\text{g}$ 程度であって、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で約250~460 ppm程度、可溶性硫酸塩の含有量が $\text{SO}_4$ 換算で260~360 ppm程度、可溶性塩化物がCl換算で100~500 ppm程度であって、粉体pH値は通常8未満である。そして、粒子径の分布は幾何標準偏差値で1.51以上である。

【0070】本発明に係る酸化チタン粒子粉末は、平均粒子径が0.04~0.3  $\mu\text{m}$ であって、BET比表面積値が7~230  $\text{m}^2/\text{g}$ の市販の酸化チタンを出発原料として用い、該酸化チタン粒子粉末を乾式で粗粉砕をして粗粒をばぐした後、スラリー化し、次いで、湿式粉砕することにより、更に粗粒をばぐす。湿式粉砕は、少なくとも粒子径44  $\mu\text{m}$ 以上の粗粒が粒子粉末全量の10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは0%になるようにボールミル、サンドグライNDERミル、ダイノミル等を用いて行えばよい。粒子径44  $\mu\text{m}$ 以上の粗粒が粒子粉末全量の10%を越えて残存していると、次工程におけるアルカリ水溶液中での処理効果が得られない。

【0071】粗粒を除去した酸化チタン粒子を含むスラリーは、該スラリーに水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を添加して室温におけるpH値を13以上に調整した後、80℃以上の温度で加熱処理する。

【0072】酸化チタン粒子粉末を含むpH値が13以上のアルカリ性の懸濁液の濃度は、50~250  $\text{g}/\text{l}$ が好ましい。

【0073】酸化チタン粒子粉末を含むアルカリ性懸濁液のpH値が13未満の場合には、酸化チタン粒子の粒子表面に存在する粒径調節剤、ルチル転移促進剤または抑制剤、結晶安定化剤、焼結防止剤等に起因する固体架橋を効果的に取りはずすことができず、粒子内部及び粒子表面に存在する可溶性ナトリウム塩及び可溶性硫酸塩の洗い出しができない。その上限は、pH値が14程度である。酸化チタン粒子の粒子表面に存在する粒径調節剤、ルチル転移促進剤または抑制剤、結晶安定化剤、焼結防止剤等に起因する固体架橋の取りはずし、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩、必要により、可溶性塩化物等の洗い出しの効果、更には、アルカリ水溶液処理中に酸化チタン粒子の粒子表面に付着したアルカリを除去するための洗浄効果を考慮すれば、pH値は13.1~13.8の範囲が好ましい。

【0074】アルカリ性懸濁液の加熱温度は、80~103℃が好ましく、より好ましくは90~100℃である。80℃未満の場合には、酸化チタン粒子の粒子表面に存在する粒径調節剤、ルチル転移促進剤または抑制剤、結晶安定化剤、焼結防止剤等に起因する固体架橋を効果的に取りはずすことが困難になる。103℃を越える場合には、固体架橋は効果的に取りはずすことはでき

るが、オートクレーブ等が必要となり、常圧下においては被処理液が沸騰するなどして、工業的に有利でなくなる。

【0075】アルカリ性懸濁液中の加熱時間は、好ましくは30分以上、より好ましくは60分以上、更に好ましくは120分以上である。加熱時間の上限は6時間程度である。30分未満の場合は、本発明の目的とする効果が得られ難い。6時間以上を越える場合にも、本発明の効果は得られるが、その効果が飽和する。

【0076】アルカリ水溶液中で加熱処理した酸化チタン粒子は、その後、常法により、濾別、水洗して粒子内部及び粒子表面から洗い出した可溶性ナトリウム塩及び可溶性硫酸塩やアルカリ水溶液処理中に酸化チタン粒子表面に付着したアルカリを除去し、次いで、乾燥する。

【0077】水洗法としては、デカンテーションによって洗浄する方法、フィルターシュクナーを使用して稀釈法で洗浄する方法、フィルタープレスに通水して洗浄する方法等の工業的に通常使用されている方法を用いればよい。

【0078】上述した酸化チタン粒子粉末は、結合剤樹脂とのなじみをよくして、より分散性を向上させるために、必要により、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種により被覆したもよい。

【0079】被覆処理は、酸化チタン粒子を含むアルカリ性懸濁液を加熱処理した後、常法により濾別、水洗して得られる酸化チタン粒子粉末を水溶液中に再分散して得られる懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、または、必要により、pH値を調整することにより、前記酸化チタン粒子の粒子表面に、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物を被着すればよく、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉砕する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0080】本発明におけるアルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩や、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物及びアルミナゾル等のアルミニウム化合物が使用できる。

【0081】アルミニウム化合物の添加量は、酸化チタン粒子粉末に対しA1換算で0.01~50.00重量%である。0.01重量%未満である場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50.00重量%を越える場合には、分散性改善効果が飽和するため必要以上に添加する意味がない。

【0082】本発明におけるケイ素化合物としては、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩や、ケイ素の水酸化物、ケイ素の

酸化物、3号水ガラス及びコロイダルシリカ等のケイ素化合物が使用できる。

【0083】ケイ素化合物の添加量は、酸化チタン粒子粉末に対しSiO<sub>2</sub>、換算で0.01～50.00重量%である。0.01重量%未満である場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50.00重量%を越える場合には、分散性改善効果が飽和するため必要以上に添加する意味がない。

【0084】アルミニウム化合物とケイ素化合物とを併せて使用する場合には、酸化チタン粒子粉末に対し、Al換算量及びSiO<sub>2</sub>、換算量との総和で0.01～50.00重量%が好ましい。

【0085】尚、酸化チタン粒子の粒子内部に含有されている可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩、必要により、可溶性塩化物を水洗して洗い出しておけば、それ以降に酸化チタン粒子の粒子表面にアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種を被覆する際に、可溶性ナトリウム塩及び可溶性硫酸塩が付着していても、その後の水洗により容易に除去することができる。

【0086】次に、基体の製造法について述べる。

【0087】非磁性下地層は、非磁性支持体上に非磁性粒子粉末と結合剤樹脂と溶剤とを含む非磁性塗料を塗布して乾燥することにより得られる。

【0088】非磁性塗料における溶剤としては、磁気記録媒体の製造あたって汎用されているメチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン等を用いることができる。

【0089】非磁性塗料中における溶剤の配合割合は、非磁性塗料100重量部に対して50～95重量部が好ましい。

【0090】次に、磁気記録媒体の製造法について述べる。

【0091】磁気記録層は、非磁性下地層の上に鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂と溶剤とを含む磁性塗料を塗布して乾燥することにより得られる。

【0092】磁性塗料中における溶剤としては、磁性塗料に用いられる前記溶剤が同様に使用できる。

【0093】磁性塗料中における溶剤の配合割合は、非磁性塗料100重量部に対して50～95重量部が好ましい。

【0094】

【作用】本発明において最も重要な点は、結合剤樹脂中における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウムの含有量がNa換算で230ppm以下、可溶性硫酸塩の含有量がSO<sub>4</sub>換算で150ppm以下であって、且つ、粉体pH値が8以上の酸化チタン粒子粉末を、非磁性下地層用非磁性粒子粉末として使用した場合には、該結合剤樹脂中における分散性が優れていることに起因して、非磁性下地層の表面平滑性と強度を向上させるこ

とができ、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、磁気記録層の光透過率を小さくし、平滑で厚みむらのない薄膜にすることができるとともに、磁気記録層中に分散させている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化を抑制することができるという事実である。

【0095】非磁性下地層の表面平滑性と基体の強度をより向上させることができた理由について、本発明者は、酸化チタン粒子相互を強固に架橋して凝集させる原因となっている可溶性ナトリウム塩及び可溶性硫酸塩を十分水洗除去することができたことに起因して、凝集物が解きほぐされて、実質的に独立している粒子とすることができ、その結果、ビヒクル中における分散性が優れた酸化チタン粒子粉末が得られることによるものと考えている。

【0096】この事実について、以下に説明する。

【0097】粗酸化チタン粒子粉末は、通常、その製造法に起因して、強固な凝集体を形成している。

【0098】先ず、硫酸法により得られる酸化チタン粒子粉末について説明する。硫酸法により中間生成物として生成した含水酸化チタンは、副原料として使用する濃硫酸に由来する硫酸塩〔SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>〕を多量に含有するとともに、原料鉱石に由来するNa等の金属塩を含有しており、これら硫酸塩や金属塩は、難溶性の含硫酸塩として、粒子中に含有されるため、常法による水洗によっては除去することができない。

【0099】含水酸化チタン粒子中のこれら難溶性の含硫酸塩は、その後の粗酸化チタンを得るための焼成工程において可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩になる。この可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩は、900℃前後の焼成工程における酸化チタン粒子の粒子形状の変形、粒子相互間の焼結を防止するために必須である焼結防止剤によって、酸化チタン粒子相互を架橋しながら粒子内部及び粒子表面に強固に結合されることにより、酸化チタン粒子相互間の凝集が一層強まる原因となる。

【0100】その結果、殊に、粒子内部や凝集物内部に閉じ込められた可溶性硫酸塩や可溶性ナトリウム塩は、常法による水洗によって除去することが極めて困難となる。

【0101】更に、酸化チタン粒子粉末は、前述した可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩以外に可溶性塩化物をも含有している。

【0102】即ち、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタン粒子粉末を製造する場合には、焼成工程前に、ルチル結晶安定化剤としてLi、Mg、Zn、Al等の塩類を添加するほか、HClを含んだルチル転移促進シードを添加するため、前記難溶性の含硫酸塩に加えて、塩化物が残留しやすい。

【0103】次に、塩素法により得られる酸化チタン粒子粉末について説明する。塩素法による場合には、原料

鉱石として主として合成ルチルが用いられる。この合成ルチルはイルメナイト鉱石にコークスを加えて900℃でFe、O<sub>2</sub>をFeOに還元した後、磁選し、次いで、硫酸塩を加えて鉄等の不純物を濾過、分離した後、焼成して得られるため、その製造法に由来する硫酸塩を必然的に含んでいる。

【0104】また、中間生成物として生成した四塩化チタン溶液は、上記硫酸塩を多量に含有するとともに、副原料として使用した塩素ガスが、天然ルチル鉱や合成ルチル鉱等の原料鉱石に含まれているNa等の金属塩と反応して生成する塩化物をも多量に含有している。四塩化チタン溶液中からこれら硫酸塩や塩化物を遠心分離及び精留によって完全に除去することはできない。殊に、オキシ塩化バナジウムは沸点が四塩化チタンに近いために残留する。

【0105】これら四塩化チタン溶液に含まれる硫酸塩や塩化物は、その後の酸化工程において、酸化工程前にあらかじめ添加された結晶安定剤、焼結防止剤等とともに、酸化チタン粒子相互を架橋しながら粒子内部及び粒子表面に強固に結合されるので、酸化チタン粒子相互間の凝集が一層強まる原因となる。

【0106】上述した通り、粗酸化チタン粒子粉末は、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩等が焼結防止剤や条件剤を介して粒子内部や粒子表面及び凝集物内部に強く結合されているが、この酸化チタン粒子粉末を湿式粉碎して粗粒をほぐした後、スラリーのpH値を13以上に調整し、80℃以上の温度で加熱処理した場合には、アルカリ性水溶液が酸化チタン粒子の粒子内部まで十分浸透し、その結果、粒子内部や粒子表面及び凝集物内部に強く結合している焼結防止剤やルチル結晶安定剤やルチル転移促進シード等の結合力が徐々に弱まり、粒子内部や粒子表面及び凝集物内部から解離され、同時に水可溶性ナトリウム塩や水可溶性硫酸塩、さらには水可溶性塩化物をも水洗除去しやすくなるものと考えられる。

【0107】磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化が抑制される理由について、本発明者は、金属の腐蝕を促進する可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩等の水可溶性分が酸化チタン粒子中に少ないこと及び酸化チタン粒子自体の粉体pH値が8以上と高いことに起因して鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕の進行が抑制できたものと考えている。

【0108】事実、本発明者は、後出の実施例及び比較例に示す通り、湿式粉碎後の酸化チタン粒子を温度80℃以上、pH値が13未満のアルカリ水溶液で加熱処理した場合、湿式粉碎後の酸化チタン粒子を温度80℃未満、pH値が13以上のアルカリ水溶液で加熱処理した場合、酸化チタン粒子を湿式粉碎をすることなく粗粒を含んだままで温度80℃以上、pH値13以上のアルカリ性水溶液中で加熱処理した場合のいずれの場合にも、

本発明の効果が得られないことから、水可溶性ナトリウム塩や水可溶性硫酸塩等の水可溶性分が少ないことと、粉体pH値が8以上であることの相乗効果により鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕の進行が抑制できるという現象を確認している。

【0109】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0110】フルイ残量は、湿式粉碎後のスラリー濃度を別途に求めておき、固形分100gに相当する量のスラリーを325メッシュ（目開き44μm）のフルイに通し、フルイに残った固形分の量を定量することによって求めた。

【0111】粒子形状が粒状の場合の酸化チタン粒子の平均粒子径、または、粒子形状が針状もしくは米粒状の場合の酸化チタン粒子の平均長軸径及び平均短軸径は、電子顕微鏡写真（×30000）を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真（×120000）に示される粒子約350個について平均粒子径、長軸径、短軸径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。軸比は、平均長軸径と平均短軸径との比である。

【0112】比表面積値はBET法により測定した値で示した。

【0113】可溶性ナトリウム塩の含有量及び可溶性硫酸塩の含有量は、後出粉体pH値の測定用に作製した上澄み液をNo. 5Cの濾紙を用いて濾過し、濾液中のNa<sup>+</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子工業株式会社製）を用いて測定した。

【0114】可溶性塩化物の含有量は、上記と同様に示得られた溶液中のCl<sup>-</sup>濃度を比濁法によって求めた。

【0115】粉体pH値は、試料5gを300mlの三角フラスコに秤り取り、煮沸した純水100mlを加え、加熱して煮沸状態を約5分間保持した後、栓をして常温まで放冷し、減量に相当する水を加えて再び栓をして1分間振り混ぜ、5分間静置した後、得られた上澄み液のpHをJIS Z 8802-7に従って測定し、得られた値を粉体pH値とした。

【0116】酸化チタン粒子粉末の被覆物中に存在するAl量及びSiO<sub>2</sub>量は蛍光X線分析により測定した。

【0117】粒子形状が粒状の場合の酸化チタン粒子の粒子径、または、粒子形状が針状もしくは米粒状の場合の酸化チタン粒子の長軸径の幾何標準偏差値（σ<sub>g</sub>）は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、前記拡大写真に示される粒子の長軸径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の長軸径を、縦軸に所定の長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数（積算フルイ下）を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び8

4. 13%のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値( $\sigma g$ )=積算フルイ下84.13%における長軸径/積算フルイ下50%における長軸径(幾何平均径)に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が小さい程、粒子の長軸径の粒度分布が優れていることを意味する。

【0118】酸化チタン粒子の密度化の程度は、前述した通り、 $S_{BET}/S_{TEM}$ で示した。ここで、 $S_{BET}$ は、上記BET法により測定した比表面積の値である。 $S_{TEM}$ は、粒子形状が粒状の場合、前記電子顕微鏡写真から測定した粒子の平均粒子径 $d\text{ cm}$ を用いて粒子を球体と仮定して下記式に従って算出した値である。  

$$S_{TEM}(\text{m}^2/\text{g}) = \{6/(d \times \rho_p)\} \times 10^{-4}$$
 (但し、 $\rho_p$ は酸化チタンの真比重であり、 $3.4\text{ g/cm}^3$ を用いた。)

【0119】また、米粒状もしくは針状の場合、前記電子顕微鏡写真から測定した粒子の平均長軸径 $l\text{ cm}$ 、平均短軸径 $w\text{ cm}$ を用いて粒子を円柱と仮定して下記式に従って算出した値である。

$$S_{TEM}(\text{m}^2/\text{g}) = \{(2 \times w + 4 \times l)/(w \times l \times \rho_p)\} \times 10^{-4}$$
 (但し、 $\rho_p$ は酸化チタンの真比重であり、 $3.4\text{ g/cm}^3$ を用いた。)

【0120】 $S_{TEM}$ は、粒子内部及び粒子表面に脱水孔が全くなく表面が平滑な粒子の比表面積であるから、 $S_{BET}/S_{TEM}$ の値が1に近いほど、酸化チタン粒子の内部及び表面に脱水孔が少なく表面が平滑な粒子、換言すれば、粒子間の焼結がなく密度化の程度が高い粒子であることを意味する。

【0121】塗料粘度は、得られた塗料の25℃における塗料粘度を、E型粘度計(コーンプレート型粘度計)EMD-R(株式会社東京計器製)を用いて測定し、ずり速度 $D=1.92\text{ sec}^{-1}$ における値を示した。酸化チタンの粒子径が同等の場合、塗料粘度が低いほど酸化チタンの分散性が優れていることを示す。

【0122】非磁性下地層及び磁気記録層の塗膜表面の光沢度は、「グロスメーターUGV-5D」(スガ試験機株式会社製)を用いて塗膜の45°光沢度を測定して求めた。光沢度が高いほど、酸化チタン粒子の分散性が良いことを示す。

【0123】非磁性下地層及び磁気記録層の塗膜表面の表面粗度 $R_a$ は、「Surfcom-575A」(東京精密株式会社製)を用いて塗布膜の中心線平均粗さを測定して求めた。 $R_a$ の値が低いほど、酸化チタンの分散性が良いことを示す。

【0124】塗膜強度は、「オートグラフ」(株式会社島津製作所製)を用いて塗膜のヤング率を測定して求めた。ヤング率は市販ビデオテープ「AVT-120(日本ビクター株式会社製)」との相対値で表した。相対値が高いほど良好であることを示す。

【0125】磁気記録媒体を構成する非磁性支持体、非磁性下地層及び磁気記録層の各層の厚みは、接点型膜厚計K351C(安立電気株式会社製)を用いて、下記の様にして測定した。

【0126】まず、非磁性支持体の膜厚(A)を測定する。次に、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成することにより得られた基体の厚み(B)(非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みとの総和)を同様にして測定する。更に、非磁性下地層上に磁気記録層を形成することにより得られた磁気記録媒体の厚み(C)(非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みと磁気記録層の厚みとの総和)を同様にして測定する。そして、非磁性下地層の厚みは $B-A$ で示し、磁気記録層の厚みは $C-B$ で示した。

【0127】磁性粒子粉末及び磁気記録媒体の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業株式会社製)を使用し、外部磁場10K Oeまでかけて測定した。

【0128】磁気記録層中の鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気記録媒体の磁気特性の経時変化は、磁気記録媒体を温度60℃、相対湿度90%の環境下に14日間放置し、放置前後の保磁力値及び飽和磁束密度値をそれぞれ測定し、その変化量を放置前の値で除した値を変化率として百分率で示した。

【0129】磁気シートの光透過率は、「自記分光光度計UV-2100」(株式会社島津製作所製)を用いて測定した線吸収係数で示した。線吸収係数は次式で定義され、値が大きい程、光を透しにくいことを示す。

線吸収係数( $\mu\text{m}^{-1}$ ) =  $\ln(1/t)/FT$   
 $t$ :  $\lambda=900\text{ nm}$ における光透過率(-)

$FT$ : 測定に用いたフィルムの塗膜組成物層の厚み( $\mu\text{m}$ )

【0130】<酸化チタン粒子粉末の湿式粉碎>硫酸法により得られた市販の粒状酸化チタン粒子粉末(結晶型:ルチル型、粒子形状:粒状、平均粒子径0.055 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積73.4 $\text{m}^2/\text{g}$ 、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で560ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO<sub>4</sub>換算で262ppm、可溶性塩化物がCl換算で186ppm、粉体pH値7.2及び幾何標準偏差値1.51)750gをあらかじめ奈良式自由粉碎機で粗粉碎した後、純水5.0lに投入し、ホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて60分間解膠した。

【0131】次に、得られた酸化チタン粒子のスラリーを横型SGM(ディスバマツSL:エスシー・アディケム株式会社製)で循環しながら、軸回転数2000rpmのもとで6時間混合・分散した。得られたスラリー中の酸化チタン粒子の325mesh(目開き44 $\mu\text{m}$ )における篩残分は0%であった。

【0132】得られた酸化チタン粒子のスラリーの濃度

を100g/lに調整し、スラリーを7l分取した。このスラリーを攪拌しながら、6NのNaOH水溶液を加えてスラリーのpH値を13.5に調整した。次に、このスラリーを攪拌しながら加熱して95℃まで昇温し、その温度で180分間保持した。

【0133】次に、このスラリーをデカンテーション法により水洗し、pH値が10.6になるまで水洗を行った。正確を期するため、この時点でのスラリー濃度を確認したところ89g/lであった。

【0134】得られた水洗スラリー1lをブフナーロートを用いて濾別し、純水を通水して濾液の電導度が20μs以下になるまで水洗し、その後、常法によって乾燥させた後、粉碎して、目的の酸化チタン粒子粉末を得た。

【0135】得られた酸化チタン粒子粉末は、平均粒子径が0.052μm、BET比表面積値( $S_{BET}$ )が73.5m<sup>2</sup>/gであり、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で137ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO<sub>4</sub>換算で43ppm、可溶性塩化物の含有量がCl換算\*

酸化チタン粒子粉末	100重量部
スルホン酸ナトリウム基を有する	
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂	10重量部
スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂	10重量部
シクロヘキサノン	44.6重量部
メチルエチルケトン	111.4重量部
トルエン	66.9重量部

【0139】得られた酸化チタン粒子を含む塗料を厚さ12μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションャーを用いて55μmの厚さに塗布し、次いで、乾燥させることにより非磁性下地層を形成した。非磁性下地層の厚みは3.5μmであり、基体の厚みは15.5μmであった。

【0140】得られた非磁性下地層の光沢度は170%、表面粗度Raは9.2nm、ヤング率(相対値)は113であった。

【0141】<磁気記録層の製造>上記非磁性下地層の上に、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末(Coの含有量:5.61重量%、Alの含有量:1.71重量%、平均長軸径0.12μm、平均短軸径0.019μm、軸比6.3:1、保磁力1840Oe、飽和磁化値130emu/g)12g、研磨剤(商品名:AKP-30、住友化学(株)製)1.2g、カーボンブラック(商品名:#3250B、三菱化成(株)製)0.36※

鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末	100重量部
スルホン酸ナトリウム基を有する	
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂	10重量部
スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂	10重量部
研磨剤(AKP-30)	10重量部
カーボンブラック(#3250B)	3.0重量部
潤滑剤(ミリスチン酸:ステアリン酸ブチル=1:2)	3.0重量部

\*で10ppmであり、粉体pH値が8.9、粒子径の幾何標準偏差値σgが1.35、密度化の程度( $S_{set}/S_{rem}$ )が2.01であった。

【0136】<非磁性下地層の製造>上記酸化チタン粒子粉末12gと結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%)及びシクロヘキサノンとを混合して混合物(固形分率72%)を得、この混合物を更にブラストミルで30分間混練した。

【0137】この混練物を取り出し、140mlガラス瓶に1.5mmφガラスビーズ95g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤(メチルエチルケトン:トルエン=1:1)70重量%)、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って塗料組成物を得た。

【0138】得られた酸化チタン粒子を含む塗料の組成は、下記の通りであった。

※g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%)及びシクロヘキサノンとを混合して混合物(固形分率78%)を得、この混合物を更にブラストミルで30分間混練した。

【0142】この混練物を取り出し、140mlガラス瓶に1.5mmφガラスビーズ95g、結合剤樹脂溶液(スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤(メチルエチルケトン:トルエン=1:1)70重量%)、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って磁性塗料を得た。その後、潤滑剤及び硬化剤を加え、さらに、ペイントシェーカーで15分間混合・分散して磁性塗料を得た。

【0143】得られた磁性塗料の組成は下記の通りであった。

硬化剤（ポリイソシアネート）  
シクロヘキサノン  
メチルエチルケトン  
トルエン

【0144】次に、得られた磁性塗料を前記非磁性下地層を有する基体の上に、アブリケーターを用いて15 $\mu$ mの厚さに塗布した後、磁場中において配向・乾燥し、次いで、カレンダー処理を行った後、60℃で24時間硬化反応を行い0.5インチ幅にスリットして磁気テープを得た。磁気記録層の厚みは1.1 $\mu$ mであり、磁気

テープの全厚は16.6 $\mu$ mであった。  
【0145】得られた磁気テープのHcは18900e、角型比は0.86、光沢は215%、表面粗度Raは9.6nm、ヤング率（相対値）は119、線吸収係数は1.22であった。磁気テープの磁気特性の経時変\*

5.0重量部  
65.8重量部  
164.5重量部  
98.7重量部

\*化は、保磁力Hcの変化率が7.0%、飽和磁束密度Bmの変化率が8.5%であった。

【0146】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0147】＜酸化チタン粒子のアルカリ水溶液中における処理＞

実施例1～7及び比較例1～3

表1に示す酸化チタン粒子粉末①～⑦を準備した。

【0148】

【表1】

出発原料粒子粉末	製造法	結晶型	粒子形状	酸化チタン粒子粉末の特性								
				平均粒子径			幾何標準偏差値	比表面積値 S <sub>BET</sub>	可溶性 Na塩	可溶性 硫酸塩	可溶性 塩化物	粉体 pH値
				長軸径 ( $\mu$ m)	短軸径 ( $\mu$ m)	軸比 (-)						
酸化チタン粒子粉末①	硫酸法	ルチル	粒状	0.092	—	—	1.56	38.8	425	326	200	7.0
酸化チタン粒子粉末②	"	"	"	0.141	—	—	1.53	29.4	356	276	176	7.0
酸化チタン粒子粉末③	"	"	"	0.173	—	—	1.56	22.8	398	359	153	7.2
酸化チタン粒子粉末④	"	"	"	0.096	—	—	1.74	41.0	1983	3652	156	5.8
酸化チタン粒子粉末⑤	塩素法	"	"	0.126	—	—	1.63	25.5	563	164	462	7.5
酸化チタン粒子粉末⑥	硫酸法	アナターゼ	"	0.064	—	—	1.52	56.6	318	1489	178	6.4
酸化チタン粒子粉末⑦	"	ルチル	針状	0.291	0.068	4.3:1	1.58	44.5	2165	1862	208	7.8

【0149】酸化チタン粒子粉末の種類、湿式粉碎の有無、スラリーのpH値、アルカリ水溶液中加熱処理における加熱温度及び加熱時間を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にしてアルカリ処理済酸化チタン粒子粉末を得た。

【0150】この時の主要処理条件及び諸特性を表2に示す。

【0151】

【表2】

実施例	出発原料 粒子粉末 の種類	湿式粉砕		pH調整 pH値 (-)	70℃溶液中加熱処理		アルカリ性水溶液処理後酸化チタン粒子粉末の特性										
					温度 (℃)	時間 (分)	平均 長径 ( $\mu\text{m}$ )	幾何標準 偏差値 $\sigma_g$ (-)	平均 短径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比 ( )	$S_{\text{DET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{DET}}$ $S_{\text{TEM}}$ (-)	可溶性 Na $^+$ (ppm)	可溶性 硫酸塩 (ppm)	可溶性 塩化物 (ppm)	粉体pH値 (-)	
		有無	粉砕量 (wt%)														
実施例1	①	有	0	13.1	85	120	0.088	1.36	—	—	39.0	20.1	1.94	128	56	5	9.1
" 2	②	有	0	13.3	83	120	0.134	1.33	—	—	29.5	13.2	2.23	144	38	10	9.3
" 3	③	有	0	13.5	95	90	0.169	1.36	—	—	22.9	10.4	2.20	111	20	15	9.0
" 4	④	有	0	13.8	98	180	0.092	1.43	—	—	40.8	19.2	2.13	56	16	0	8.8
" 5	⑤	有	0	13.5	100	95	0.125	1.48	—	—	25.0	14.1	1.77	136	69	10	9.2
" 6	⑥	有	0	13.4	90	90	0.061	1.32	—	—	57.0	28.9	1.97	91	9	25	9.0
" 7	⑦	有	0	13.5	95	270	0.289	1.48	0.064	4.5 : 1	43.8	20.4	2.15	96	16	0	9.3
比較例1	⑧	有	0	11.5	85	180	0.092	1.45	—	—	42.1	19.2	2.19	390	381	70	6.8
" 2	⑨	有	0	13.3	40	120	0.092	1.44	—	—	42.0	19.2	2.19	365	251	56	7.3
" 3	⑩	無	26.5	13.1	80	120	0.095	1.68	—	—	41.5	18.6	2.23	392	168	20	7.4

【0152】＜酸化チタン粒子の表面被覆処理＞  
実施例8

前記実施の形態と同様にしてアルカリ性水溶液中における加熱処理後にデカンテーション法により水洗して得られたスラリーのpH値を10.5に調整した。このスラ

リーは濃度が89g/lであった。このスラリー5lを再度加熱して60℃とし、このスラリー中に1.0NのNaAlO<sub>2</sub>溶液824ml（酸化チタン粒子に対しAl換算で5.0wt%に相当する。）を加え、60分間保持した後、酢酸を用いてpH値を8.0に調整した。

【0153】次いで、前記本発明の実施の形態と同様にして濾別、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がAlの水酸化物により被覆されている酸化チタン粒子粉末を得た。

【0154】得られた酸化チタン粒子粉末は、平均粒子径が $0.052\mu\text{m}$ 、BET比表面積値( $S_{\text{BET}}$ )が $75.6\text{m}^2/\text{g}$ であり、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で $116\text{ppm}$ 、可溶性硫酸塩の含有量がSO<sub>4</sub>換算で $20\text{ppm}$ 、可溶性塩化物の含有量がCl換算で $0\text{ppm}$ であり、粉体pH値が8.9、粒子径の幾何標準偏差値 $\sigma_g$ が1.35、密度化の程度( $S_{\text{BET}}/S_{10}$

$\tau_{\text{EM}}$ )が2.23であった。

【0155】実施例9～15、比較例4

酸化チタン粒子粉末の種類、表面処理工程における表面被覆物の種類、量及び調整pH値を種々変化させた以外は、実施例8と同様にして酸化チタン粒子を得た。

【0156】この時の主要処理条件及び諸特性を表3に示す。

【0157】

【表3】



実施例	アルカリ 水溶液 処理酸化 チタン粒 子粉末の 種類	表面処理		被覆物		調整pH	被覆処理酸化チタン粒子粉末の特性										
		種 類	各元素換 算の 被加量 (wt%)	種 類	量 (wt%)		平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	線径標準 偏差 $\sigma$ g ( $\mu\text{m}$ )	平均 短軸径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比	$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{BET}}$ / $S_{\text{TEM}}$	可溶性 Fe量 (ppm)	可溶性 硫酸塩 (ppm)	可溶性 塩化物 (ppm)	調整pH値	
実施例8	実施形態 水溶液系 処理酸化 チタン粒 子粉末の 種類	7号水ガラス	5.0	Al水酸化物	4.71	8.0	0.052	1.25	—	—	75.6	33.9	2.23	116	20	0	8.9
“ 9	実施例1	3号水ガラス	1.0	SiO <sub>2</sub>	0.96	8.2	0.039	1.37	—	—	39.2	19.8	1.98	118	40	0	9.3
“ 10	“ 2	7号水ガラス	3.0	Al水酸化物	2.93	8.5	0.134	1.34	—	—	23.8	13.2	2.18	106	31	0	9.6
“ 11	“ 3	7号水ガラス	5.0	SiO <sub>2</sub>	4.21	8.0	0.169	1.36	—	—	23.8	10.4	2.29	89	21	0	9.1
“ 12	“ 4	7号水ガラス	1.0	Al水酸化物	2.88	8.0	0.092	1.43	—	—	40.8	19.2	2.13	43	8	0	9.0
“ 13	“ 5	7号水ガラス	0.5	Al水酸化物	0.48	8.5	0.124	1.47	—	—	25.1	14.2	1.77	130	63	0	9.3
“ 14	“ 6	7号水ガラス	10.0	Al水酸化物	8.91	7.8	0.082	1.32	—	—	60.1	23.5	2.11	87	11	15	9.0
“ 15	“ 7	7号水ガラス	1.5	Al水酸化物	1.48	8.0	0.290 長軸径	1.48	0.064	4.5 : 1	43.7	20.4	2.14	51	12	0	9.1
比較例4	実施例の④	7号水ガラス	2.0	Al水酸化物	1.83	8.0	0.092	1.44	—	—	40.8	19.2	2.13	513	356	86	7.8

【0158】＜非磁性下地層の製造＞

実施例16～30及び比較例5～16

酸化チタン粒子粉末の種類を種々変化した以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして非磁性下地層を得た。

【0159】この時の主要処理条件及び諸特性を表4及び表5に示す。

【0160】

【表4】

実施例	非磁性塗料の製造		非磁性塗料	非 磁 性 下 地 層			
	酸化チタン粒子粉末の種類	粉末／樹脂の重量比 (-)	粘 度 (c p)	膜 厚 (μm)	光沢度 (%)	表面粗度 R a (nm)	ヤング率 (相対値)
実施例16	実施例 1	5.0	1024	2.9	168	10.0	112
" 17	" 2	5.0	512	3.0	152	12.2	116
" 18	" 3	5.0	256	2.6	146	13.8	121
" 19	" 4	5.0	896	2.7	163	11.1	108
" 20	" 5	5.0	563	2.8	153	12.4	116
" 21	" 6	5.0	1536	3.0	170	9.3	107
" 22	" 7	5.0	333	2.8	141	14.4	126
" 23	" 8	5.0	1892	3.0	196	7.0	115
" 24	" 9	5.0	896	2.8	172	8.6	116
" 25	" 10	5.0	235	2.9	156	11.8	120
" 26	" 11	5.0	154	3.1	146	13.0	126
" 27	" 12	5.0	768	2.6	166	9.8	116
" 28	" 13	5.0	410	2.6	158	10.8	122
" 29	" 14	5.0	1280	3.0	175	8.2	112
" 30	" 15	5.0	204	2.6	147	13.7	130

【0161】

\* \* 【表5】

比較例	非磁性塗料の製造		非磁性塗料	非 磁 性 下 地 層				
	酸化チタン粒子粉末の種類	粉末／樹脂の重量比		粘 度  (c p)	膜 厚  (μm)	光沢度  (%)	表面粗度 R a  (nm)	ヤング率  (相対値)
比較例 5	実施形態出発原料	5.0	5120	3.1	138	15.2	82	
" 6	市販酸化チタン①	5.0	2560	3.2	121	18.8	86	
" 7	" ②	5.0	896	3.0	111	21.6	89	
" 8	" ③	5.0	333	3.2	96	46.3	96	
" 9	" ④	5.0	1152	2.8	68	112	84	
" 10	" ⑤	5.0	768	2.8	120	18.8	98	
" 11	" ⑥	5.0	2304	2.9	73	96.0	78	
" 12	" ⑦	5.0	461	3.0	43	176	103	
" 13	比較例 1	5.0	794	3.2	98	38.6	91	
" 14	" 2	5.0	768	3.0	108	18.8	96	
" 15	" 3	5.0	1126	3.0	96	39.0	98	
" 16	" 4	5.0	742	3.1	110	18.8	95	

【0162】＜鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の製造＞

実施例31～45、比較例17～28

非磁性下地層の種類、鉄を主成分とする針状金属磁性粒

子粉末の種類を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体を製造した。

【0163】この時の主要製造条件及び諸特性を表6及

び表7に示す。  
【0164】

33

(18)

\*【表6】

\*

特開平10-177714

34

実施例	非磁性下地層の種類	鉄を主成分とする金属磁性粉末の種類	磁性粉末/樹脂の重量比(—)	磁性層の膜厚(μm)	保磁力(Oe)	B <sub>r</sub> /B <sub>m</sub> (—)	光沢度(%)	表面粗度R <sub>a</sub> (nm)	ヤング率(相対値)	線収縮係数(μm <sup>-1</sup> )	腐蝕性	
											Hcの 変化率 (%)	B <sub>m</sub> の 変化率 (%)
実施例31	実施例16	長軸径= 0.12 μm 短軸径= 0.019 μm 軸比 = 6.3 : 1 Hc = 1840 Oe σ <sub>s</sub> = 130.0 emu/g 組成: Co = 5.61 wt% Al = 1.71 wt%	5.0	1.2	1916	0.87	205	9.8	117	1.20	7.8	6.5
" 32	" 18		5.0	1.1	1891	0.86	198	11.2	121	1.24	6.3	7.8
" 33	" 20		5.0	1.2	1950	0.87	200	10.6	126	1.23	8.8	9.5
" 34	" 22		5.0	1.1	1883	0.85	186	12.2	114	1.20	6.6	5.2
" 35	" 25		5.0	1.1	1903	0.87	201	10.0	121	1.21	4.6	3.6
" 36	" 27	長軸径= 0.16 μm 短軸径= 0.022 μm 軸比 = 7.3 : 1 Hc = 1630 Oe σ <sub>s</sub> = 137.0 emu/g 組成: Co = 2.30 wt% Al = 2.17 wt%	5.0	1.1	1915	0.88	213	9.2	116	1.20	3.2	3.0
" 37	" 29		5.0	1.0	1919	0.88	220	8.6	132	1.26	4.0	5.1
" 38	" 23		5.0	1.1	1923	0.88	229	7.9	120	1.21	6.2	7.8
" 39	" 17		5.0	1.0	1680	0.88	210	10.6	120	1.22	5.6	6.1
" 40	" 19		5.0	1.0	1681	0.88	213	9.4	121	1.23	8.6	8.8
" 41	" 21	長軸径= 0.16 μm 短軸径= 0.022 μm 軸比 = 7.3 : 1 Hc = 1630 Oe σ <sub>s</sub> = 137.0 emu/g 組成: Co = 2.30 wt% Al = 2.17 wt%	5.0	0.9	1685	0.88	218	8.8	136	1.24	8.3	9.0
" 42	" 24		5.0	1.1	1712	0.90	225	8.0	120	1.22	4.1	6.8
" 43	" 26		5.0	1.1	1701	0.89	214	8.8	123	1.23	6.6	7.8
" 44	" 28		5.0	1.1	1676	0.87	201	10.2	116	1.24	4.8	6.5
" 45	" 30		5.0	1.1	1668	0.87	194	11.6	136	1.25	3.6	4.6

【0165】

【表7】

比較例	非磁性下地層の種類	鉄を主成分とする金属磁性粉末の種類	磁性粉末/樹脂の重量比	磁性層の厚さ	保磁力	Br/Bm	光沢度	表面粗度 Ra	ヤング率 (相対値)	総吸収係数 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	腐蝕性	
											Hcの 変化率 (%)	Bmの 変化率 (%)
比較例17	比較例5	長軸径 = 0.12 $\mu\text{m}$ 短軸径 = 0.019 $\mu\text{m}$ 軸比 = 6.3 : 1 Hc = 1840 Oe $\sigma_s$ = 130.0 emu/g 組成 : Co = 5.61 wt% Al = 1.71 wt%	5.0	1.1	1866	0.84	176	16.2	106	1.13	15.8	17.6
" 18	" 7		5.0	1.1	1856	0.84	168	18.6	98	1.06	18.8	15.6
" 19	" 9		5.0	1.2	1822	0.78	106	46.6	81	1.05	35.3	25.8
" 20	" 11		5.0	1.1	1816	0.78	122	32.2	86	1.05	40.6	39.2
" 21	" 13		5.0	1.1	1840	0.80	162	21.6	93	1.08	12.8	11.6
" 22	" 15	長軸径 = 0.16 $\mu\text{m}$ 短軸径 = 0.022 $\mu\text{m}$ 軸比 = 7.3 : 1 Hc = 1630 Oe $\sigma_s$ = 137.0 emu/g 組成 : Co = 2.30 wt% Al = 2.17 wt%	5.0	1.2	1862	0.82	169	17.6	108	1.14	11.8	10.9
" 23	" 6		5.0	1.1	1672	0.83	170	15.8	109	1.14	21.2	23.6
" 24	" 8		5.0	1.1	1646	0.81	135	28.9	88	1.01	19.8	21.6
" 25	" 10		5.0	1.0	1650	0.83	153	22.6	98	1.09	15.6	16.5
" 26	" 12		5.0	1.2	1612	0.77	110	56.6	78	1.04	51.2	50.6
" 27	" 14		5.0	1.1	1648	0.82	161	19.8	106	1.08	13.6	12.8
" 28	" 15		5.0	1.2	1668	0.82	165	17.5	108	1.11	10.6	12.9

【0166】

【発明の効果】本発明に係る非磁性下地層用酸化チタン粒子粉末は、前出実施例に示した通り、酸化チタン粒子の粒子相互を強固に架橋して凝集させる原因となっている可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩等を十分、水洗、

除去することができたことにより、粒子の凝集体が解きほぐされて実質的に独立している粒子となり、その結果、結合剤樹脂中への分散が優れているため、非磁性下地層の表面を平滑にすることができるので、磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末として好適である。

【0167】本発明に係る磁気記録媒体は、上記酸化チタン粒子粉末を磁気記録媒体の非磁性下地層用非磁性粒子粉末として用いることによって、表面が平滑で厚みむらのない薄層の基体を得られるとともに、酸化チタン粒子中に含まれる可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が\*

\*少なく、且つ、粉体pH値が8以上であることに起因して、磁気記録層中の鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化を抑制することができるので、磁気記録媒体としての特性を長期に亘って維持することができる。

---

フロントページの続き

(54)【発明の名称】 鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用酸化チタン粒子粉末、該酸化チタン粒子粉末を用いた非磁性下地層を有する磁気記録媒体の基体並びに該基体を用いた磁気記録媒体